

Rec'd PCT/PTO 01 DEC 2004

PCT/JP 03/09687

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

30.07.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 7月30日
Date of Application:

出願番号 特願 2002-220971
Application Number: [JP2002-220971]
[ST. 10/C]:

出願人 三菱電機株式会社
Applicant(s): 石川島播磨重工業株式会社

REC'D 03 OCT 2003

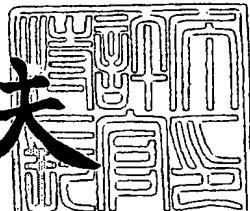
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 540844JP01
【提出日】 平成14年 7月30日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B23H 9/00
【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 2番 3号 三菱電機株式会社内
【氏名】 後藤 昭弘
【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 2番 3号 三菱電機株式会社内
【氏名】 秋吉 雅夫
【発明者】
【住所又は居所】 東京都西東京市向台町三丁目 5番 1号 石川島播磨重工業株式会社内
【氏名】 落合 宏行
【発明者】
【住所又は居所】 東京都西東京市向台町三丁目 5番 1号 石川島播磨重工業株式会社内
【氏名】 渡辺 光敏
【特許出願人】
【識別番号】 000006013
【氏名又は名称】 三菱電機株式会社
【特許出願人】
【識別番号】 000000099
【氏名又は名称】 石川島播磨重工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100089118

【弁理士】

【氏名又は名称】 酒井 宏明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036711

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9803092

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 放電表面処理用電極および放電表面処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属粉末、金属の化合物の粉末、もしくはセラミックスの粉末を圧縮成形した圧粉体、またはこの圧粉体を加熱処理した圧粉体、更には金属固体物を電極として、加工液中において電極とワークの間にパルス状の放電を発生させ、その放電エネルギーにより電極材料の被膜をワーク表面に形成しあるいは放電エネルギーにより電極材料が反応した物質の被膜をワーク表面に形成する放電表面処理において、

炭化物を形成しないもしくは炭化物を形成しにくい金属材料を50重量%以上含む電極材料からなることを特徴とする放電表面処理用電極。

【請求項2】 炭化物を形成しないもしくは炭化物を形成しにくい金属材料は、Co、Ni、Fe、またはAlであることを特徴とする請求項1に記載の放電表面処理用電極。

【請求項3】 金属粉末、金属の化合物の粉末、もしくはセラミックスの粉末を圧縮成形した圧粉体、またはこの圧粉体を加熱処理した圧粉体、更には金属固体物を電極として、加工液中において電極とワークの間にパルス状の放電を発生させ、その放電エネルギーにより電極材料の被膜をワーク表面に形成しあるいは放電エネルギーにより電極材料が反応した物質の被膜をワーク表面に形成する放電表面処理において、

炭化物を形成しないもしくは炭化物を形成しにくい金属材料を50重量%以上含む電極を放電させることによりワークに被膜を形成することを特徴とする放電表面処理方法。

【請求項4】 単結晶合金・一方向凝固合金などの方向制御合金を材料としたワークに被膜を形成することを特徴とする請求項3に記載の放電表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、金属粉末、金属化合物の粉末、あるいは、セラミックスの粉末を圧縮成形した圧粉体等を電極として、この電極とワークとの間にパルス状の放電を発生させ、その放電エネルギーにより電極材料の被膜をワーク表面に形成しある、あるいは放電エネルギーにより電極材料が反応した物質の被膜をワーク表面に形成する放電表面処理用電極および放電表面処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

液中放電加工法によって金属材料の表面をコーティングして、耐食性、耐磨耗性を高める技術は、既に公知である。その技術の一例としては、次のようなものがある。

【0003】

例えば、特開平5-148615号公報では、WC（タンゲステンカーバイド）とCoの粉末を混合して圧縮成形した電極で液中パルス放電を行うことによりこの電極材料をワークに堆積させ、この後、別の電極（例えば、銅電極、グラファイト電極）によって、再溶融放電加工を行い、より高い硬度と高い密着力を得る方法が開示される。すなわち、WC-Coの混合圧粉体電極を用いて、ワーク（母材S50C）に液中で放電加工を行い、WC-Coをワークに堆積させ（1次加工）、次いで銅電極のようなそれほど消耗しない電極によって再溶融加工（2次加工）を行う。この結果、1次加工のままでは、堆積組織は硬度（ビッカース硬さHv）もHv=1410程度であり、また空洞も多かったが、2次加工の再溶融加工によって被覆層の空洞が無くなり、硬度もHv=1750と向上している。この方法によって、ワークである鋼材に対しては硬くしかも密着度のよい被覆層が得られる。

【0004】

ところが、上述の方法では、ワークとして超硬合金のような焼結材料の表面に強固な密着力を持った被覆層を形成することは困難である。この点に関し、本発明者らの研究によると、硬質炭化物を形成するTi等の材料を電極として、ワークとの間に放電を発生させると、再溶融の過程なしに強固な硬質膜をワークの金属表面に形成できることがわかった。これは、放電により消耗した電極材料と加

工液中の成分である炭素Cが反応してTiCが生成することによるものである。

【0005】

また、特開平9-192937号公報では、TiH₂（水素化チタン）など、金属の水素化物の圧粉体を電極として、ワークとの間に放電を発生させると、Ti等の材料を使用する場合よりも、速くそして密着性よく、硬質膜を形成できる技術が開示されている。更には、TiH₂（水素化チタン）等の水素化物に他の金属やセラミックスを混合した圧粉体を電極として、ワークとの間に放電を発生させると硬度、耐磨耗性等様々な性質をもった硬質被膜を素早く形成することができる技術も開示されている。

【0006】

また、別の技術として、特許第3227454号では、予備焼結により強度の高い表面処理電極が製造できることが開示される。すなわち、WC粉末とC_o粉末を混合した粉末からなる放電表面処理用電極を製造する場合、WC粉末とC_o粉末を混合し圧縮成形してなる圧粉体は、WC粉末とC_o粉末を混合して圧縮成形しただけでもよいが、ワックスを混入した後圧縮成形すれば圧粉体の成形性が向上する。この場合、ワックスは絶縁性物質であり、電極中に大量に残ると電極の電気抵抗が大きくなつて放電性が悪化するので、圧粉体電極を真空炉に入れて加熱することでワックスを除去している。この時、加熱温度が低すぎるとワックスが除去できず、温度が高すぎるとワックスが煤になって電極の純度を劣化させるので、ワックスが溶融する温度以上かつワックスが分解して煤になる温度以下に保つ必要がある。そして、真空炉中の圧粉体を、高周波コイルなどにより加熱し、機械加工に耐えうる強度を与え、かつ硬化しすぎないように、例えば白墨程度の硬度まで焼成する（これは予備焼結状態と呼ばれる）。この場合、炭化物間の接触部においては相互に結合が進むが比較的焼結温度が低く本焼結に至らない温度のため弱い結合となっている。このような電極で放電表面処理を行なうと、緻密で均質な被膜が形成できることが判明している。

【0007】

上述の従来技術は、いずれの場合においても被膜の硬さや密着性、耐磨耗性や被膜形成の迅速性、被膜の緻密性と均質性という点に特徴があるものの、膜厚に

関しては十分なものがなく更に改良を要する。

【0008】

一般的な被膜を厚く盛り上げる技術としては、いわゆる溶接・溶射がある。溶接（ここでは肉盛溶接をいう）は、ワークと溶接棒との間の放電により溶接棒の材料をワークに溶融付着させる方法である。また、溶射は、金属材料を溶かした状態にし、スプレー状にワークに吹きつけ被膜を形成させる方法である。いずれの方法であっても人手による作業であり、熟練を要するため、作業をライン化することが困難であり、コストが高くなるという欠点がある。また、特に溶接は、熱が集中してワークに入る方法であるため、厚みの薄い材料を処理する場合や、単結晶合金・一方向凝固合金など方向制御合金のように割れやすい材料では、溶接割れが発生しやすく歩留まりが低いという問題もある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

上述のような従来の放電表面処理では、硬質被膜を形成することに主眼をおいていたので、電極材料としては、硬質セラミックス材料、あるいは、放電のエネルギーにより加工液中の油の成分であるC（炭素）と化学反応して硬質炭化物を形成する材料を主成分としている。しかし、硬質材料は一般的に融点が高い・熱伝導が悪いなどの特性を持っており、 $10\ \mu m$ 程度の薄膜の形成は緻密にできるが、数 $100\ \mu m$ 以上の緻密な厚膜の形成は極めて困難であった。

【0010】

本発明者らの研究に基づく（「放電表面処理（EDC）による厚膜の形成」後藤昭弘他、型技術、（1999）、日刊工業新聞社）なる文献にはWC-Co（9:1）電極を用いて $3\ mm$ 程度の厚膜が形成できたことが示されているが、被膜形成が安定せず再現が困難であること、一見金属光沢があり緻密に見えるが空孔が多く脆い被膜であること、などの問題があり、実用には困難なレベルである。

【0011】

また、上述の被膜を盛り上げるすなわち厚膜にする溶接や溶射に関しては、手間がかかりライン化することが困難でコスト高となること、溶接割れが発生し歩

留まりが低いことのため、依然として問題である。

【0012】

この発明は、上記に鑑みてなされたもので、従来の液中パルス放電処理によるコーティングで困難であった厚膜の形成を行なう放電表面処理用電極および放電表面処理方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、この発明にかかる放電表面処理用電極は、金属粉末、金属の化合物の粉末、もしくはセラミックスの粉末を圧縮成形した圧粉体、またはこの圧粉体を加熱処理した圧粉体、更には金属固形物を電極として、加工液中において電極とワークの間にパルス状の放電を発生させ、その放電エネルギーにより電極材料の被膜をワーク表面に形成しあるいは放電エネルギーにより電極材料が反応した物質の被膜をワーク表面に形成する放電表面処理において、炭化物を形成しないもしくは炭化物を形成しにくい金属材料を50重量%以上含む電極材料からなることを特徴とする。

【0014】

この発明によれば、液中パルス放電処理により炭化物の非形成によって厚膜の被膜を形成することができた。

【0015】

つぎの発明にかかる放電表面処理用電極は、上記の発明において、炭化物を形成しないもしくは炭化物を形成しにくい金属材料は、Co、Ni、Fe、またはAlであることを特徴とする。

【0016】

この発明によれば、炭化物を作りにくい材料を具体的にあげて、良好な厚膜を得るようにしたものである。

【0017】

つぎの発明にかかる放電表面処理方法は、金属粉末、金属の化合物の粉末、もしくはセラミックスの粉末を圧縮成形した圧粉体、またはこの圧粉体を加熱処理した圧粉体、更には金属固形物を電極として、加工液中において電極とワークの

間にパルス状の放電を発生させ、その放電エネルギーにより電極材料の被膜をワーク表面に形成しあるいは放電エネルギーにより電極材料が反応した物質の被膜をワーク表面に形成する放電表面処理において、炭化物を形成しないもしくは炭化物を形成しにくい金属材料を50重量%以上含む電極を放電させることによりワークに被膜を形成することを特徴とする。

【0018】

この発明によれば、液中パルス放電処理によりワークへの炭化物の非形成によって厚膜の被膜を形成することができた。

【0019】

つぎの発明にかかる放電表面処理方法は、上記の発明において、単結晶合金・一方向凝固合金などの方向制御合金を材料としたワークに被膜を形成することを特徴とする。

【0020】

この発明によれば、航空機のエンジンなどの高温環境下にて使用される材料に厚膜を形成することができる。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下に添付図面を参照して、この発明にかかる好適な実施の形態を詳細に説明する。

【0022】

実施の形態1.

図1は、この発明の実施の形態1である放電表面処理用電極製造装置の簡略構成図である。図1において、金型の上パンチ103、金型の下パンチ104、金型のダイ105で囲まれた空間には、Cr(クロム)粉末101及びCo(コバルト)粉末102からなる混合粉末が充填される。そして、この混合粉末を圧縮成形することにより圧粉体を形成する。放電表面処理加工に当たっては、この圧粉体が放電電極とされる。

【0023】

電極の製造においては、前述したように従来、放電表面処理は硬質被膜の形成

、それも特に常温に近いところでの硬質被膜の形成に主眼がおかれ、硬質炭化物を主成分とする被膜を形成するという現状である（例えば、特願2001-23640号にもこのような技術の開示がある）。このような炭化物を主成分とするような被膜を形成する技術では、緻密な被膜を均一に形成することが可能であるが、被膜の厚さを数 $10\ \mu m$ 程度以上には厚くできないという問題があることは前述したとおりである。

【0024】

しかし、本発明者らの実験によると、電極材質の成分に、炭化物を形成しないあるいは炭化物を形成しにくい材料を添加するに従い、被膜を厚くできることがわかつてきた。従来は、炭化物を形成しやすい材料の割合が多く含まれており、例えば、Tiなどの材料を電極に含むと、油中での放電により化学反応を起こし、被膜としてはTiC（炭化チタン）という硬質の炭化物になる。表面処理が進むにつれて、ワーク表面の材質が鋼材（鋼材に処理する場合）からセラミックスであるTiCに変わり、それに伴い、熱伝導・融点などの特性が変化する。ところが、炭化しないあるいは炭化しにくい材料を電極に加えることで被膜は炭化物にならず、金属のまま被膜に残る材料が増えるという現象が生じた。そして、この電極材料の選定が、被膜を厚く盛り上げるのに大きな意味を持つことが判明した。この場合、硬度、緻密性、および均一性を満たすことは当然であり、厚膜を形成する前提である。

【0025】

図1に示すように、炭化物を作りやすいCr（クロム）と炭化物を作りにくい材料であるCo（コバルト）とを混合した粉末を圧縮成形し、その後に電極強度を増すため加熱して電極を製作した場合、炭化物を作りにくいCoの量を変化させることで厚膜の形成しやすさが変わっていく。図2はこの様子を示したものである。すなわち、製作した電極内にあって、Coが含有する重量%によってワーク上に形成される被膜の厚さが異なり、図2によれば、Co含有量が低い場合には $10\ \mu m$ 程の膜厚であったものが、Co含有量30重量%程度から次第に厚くなり、Co含有量50重量%を過ぎたころから $10000\ \mu m$ 近くにまで厚くなることを示している。

【0026】

このことを更に詳細に述べる。電極のベースとなる材質はCr（クロム）である。また、使用した放電のパルスは、図3に示すような波形であり、パルス条件は、ピーク電流値 $i_e = 10 A$ 、放電持続時間（放電パルス幅） $t_e = 64 \mu s$ 、休止時間 $t_0 = 128 \mu s$ 、 $15 mm \times 15 mm$ の面積の電極において被膜を形成した。そして、処理時間は15分である。

【0027】

このようなパルス条件に基づいて、図2に戻り、電極内にCoが0%の場合、すなわち、Cr（クロム）が100重量%の場合には、形成できる被膜の厚さは $10 \mu m$ 程度が限界であり、それ以上厚みを増すことはできない。また、炭化物を作りにくい材料が電極内にない場合の処理時間に対する被膜の厚さの様子は図4のようになる。図4によれば、処理の初期は、被膜が時間とともに成長して厚くなり、あるところ（約5分/ cm^2 ）で飽和する。その後しばらく膜厚は成長しないが、ある時間（20分/ cm^2 程度）以上処理を続けると今度は被膜の厚みが減少しはじめ、最後には被膜高さはマイナス、すなわち掘り込みに変わってしまう。ただし、掘り込んだ状態でも被膜は存在しており、その厚み自体は $10 \mu m$ 程度であり、適切な時間で処理した状態とほとんど変わらない。従って、5分から20分の間での処理時間が適切と考えられる。

【0028】

図2に戻り、電極内に炭化しにくい材料であるCo量を増やすにしたがい厚くできるようになり、50重量%を超えると急激に厚膜が形成しやすくなることが判明した。図5は、Coが70重量%の場合に形成した被膜の写真を示す。この写真は、厚膜の形成を例示する。この被膜は処理時間を増せばさらに厚い被膜にできる。

【0029】

このようにして、電極内にCo等の炭化しにくい材料あるいは炭化しない材料を50重量%以上含有することによってワークに厚い被膜を形成することができる。

【0030】

なお、図1、図2等の説明においては、Cr粉末およびCo粉末を圧縮成形して加熱し電極を形成したのであるが、圧縮成形した圧粉体を電極として使用してももちろんよい。圧粉体を加熱することは成形の維持や固形化につながる。

【0031】

実施の形態2.

つぎに、この発明の実施の形態2について説明する。上述した実施の形態1では、Cr粉末、炭化物を作りにくいCo粉末を例に挙げたのであるが、他の金属粉末例えばCr25重量%、炭化物を作りにくいNi10重量%、W7重量%、炭化物を作りにくいCo58重量%を混合して圧縮成形し、加熱して電極を作成してもよい。この混合粉末にあっても炭化物を作りにくい金属材料であるNiおよびCoを50重量%以上含有する。この実施の形態2での上記金属粉末は、耐食性や高温硬さに優れたステライト系の成分粉末であり、ステライト系合金の製造に用いられるその成分粉末をこの電極の成形に利用することができる。

【0032】

さらに、炭化物を作りにくい金属材料あるいは炭化物を作らない金属材料として、Co、Niの他Fe、Alも挙げられる。したがって、これらの材料粉末を圧縮成形することにより圧粉体の電極を形成することができ、あるいはこの圧粉体を加熱処理した電極を形成することができる。

【0033】

実施の形態3.

図6は、航空機エンジン材料の変遷を示す図である。航空機エンジン例えばエンジンブレードは高温環境下で使用されるため、材質として耐熱合金が使用される。以前は普通の鋳造品が使用されていたが、現在では、単結晶合金・一方向凝固合金などの特殊な鋳造品が使用される。これらの材料は高温環境においての使用に耐えられる材料であるが、溶接のように局部に熱が入り温度の大きな不均一が生じた場合には割れやすいという欠点がある。また、航空機エンジン全体としてみても、溶接や溶射で他の材料を付着させる場合が多いので、局部に集中した入熱にて割れが発生しやすく歩留まりが悪いという問題があった。

【0034】

本実施の形態では、この単結晶合金あるいは一方向凝固合金への金属被膜の形成に放電表面処理を実行しあつ液中でのパルス放電により入熱を分散させることで割れを防ぐことができる。しかも従来のように溶接や溶射によらないで、放電表面処理の電極材料として炭化物を形成しないもしくは形成しにくい金属材料を50重量%以上含む電極を用いることにより厚膜の被膜を得ることができ、この結果、割れを生じないで厚膜の被膜を形成することができる。

【0035】

【発明の効果】

以上説明したように、この電極の発明によれば、炭化物を形成しないもしくは炭化物を形成しにくい金属材料を50重量%以上含む電極材料からなることにより、液中パルス放電処理により炭化物の非形成によって厚膜の被膜を形成することができた。

【0036】

つぎの電極の発明によれば、炭化物を形成しないもしくは炭化物を形成しにくい金属材料は、Co、Ni、Fe、またはAlであることにより、炭化物を作りにくくする材料を具体的にあげて、良好な厚膜を得るようにしたものである。

【0037】

つぎの表面処理方法の発明によれば、炭化物を形成しないもしくは炭化物を形成しにくい金属材料を50重量%以上含む電極を放電させることによりワークに被膜を形成することにより、液中パルス放電処理によりワークへの炭化物の非形成によって厚膜の被膜を形成することができた。

【0038】

つぎの表面処理方法の発明によれば、単結晶合金・一方向凝固合金などの方向制御合金を材料としたワークに被膜を形成することにより、航空機のエンジンなどの高温環境下にて使用される材料に厚膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明にかかる放電表面処理用電極製造装置の簡略構成図である。

【図2】 被膜厚さに対するCo重量%の関係を示す特性線図である。

【図3】 電極での電圧および電流波形図である。

【図4】 被膜厚さに対する処理時間の関係を示す特性線図である。

【図5】 被膜厚さを示す顕微鏡写真である。

【図6】 航空機エンジン材料の変遷を示す図である。

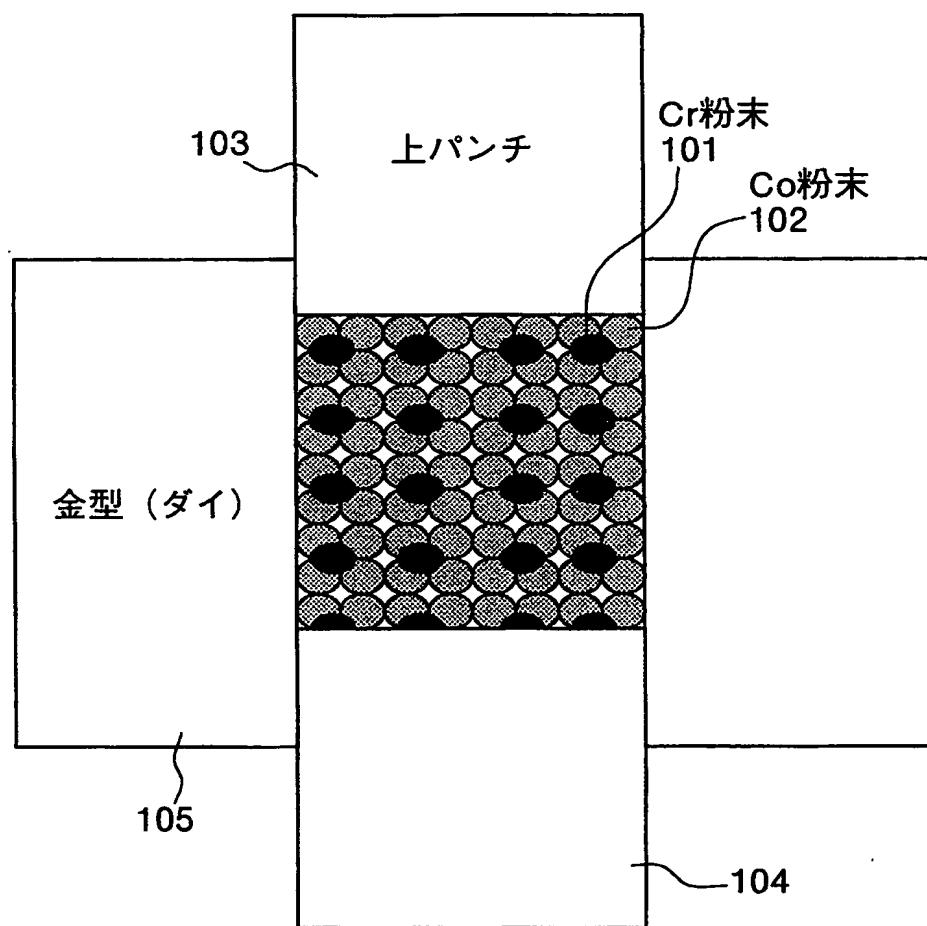
【符号の説明】

101 Cr粉末、102 Co粉末。

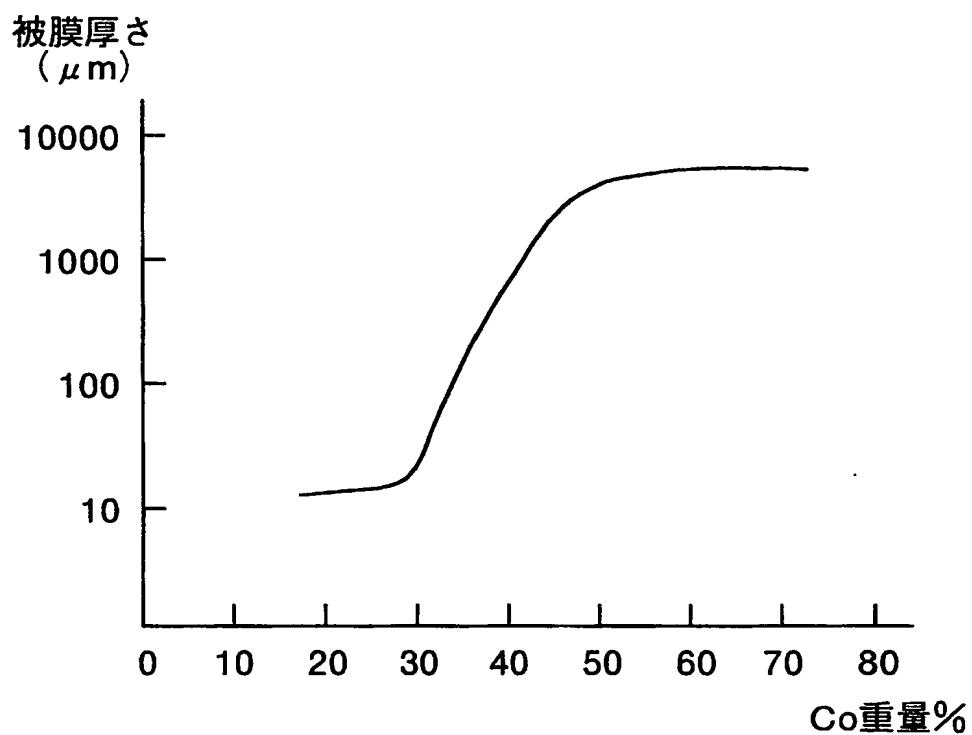
【書類名】

図面

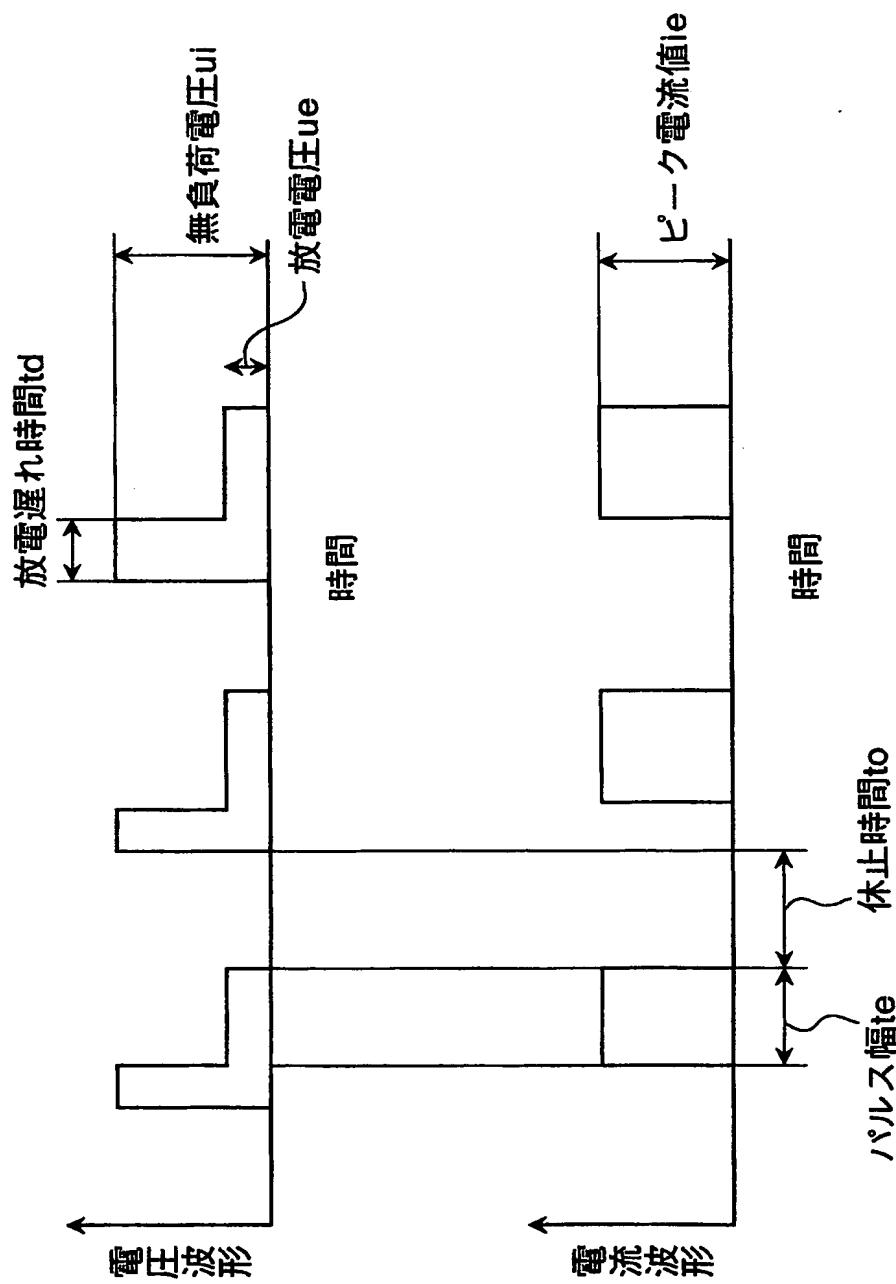
【図1】



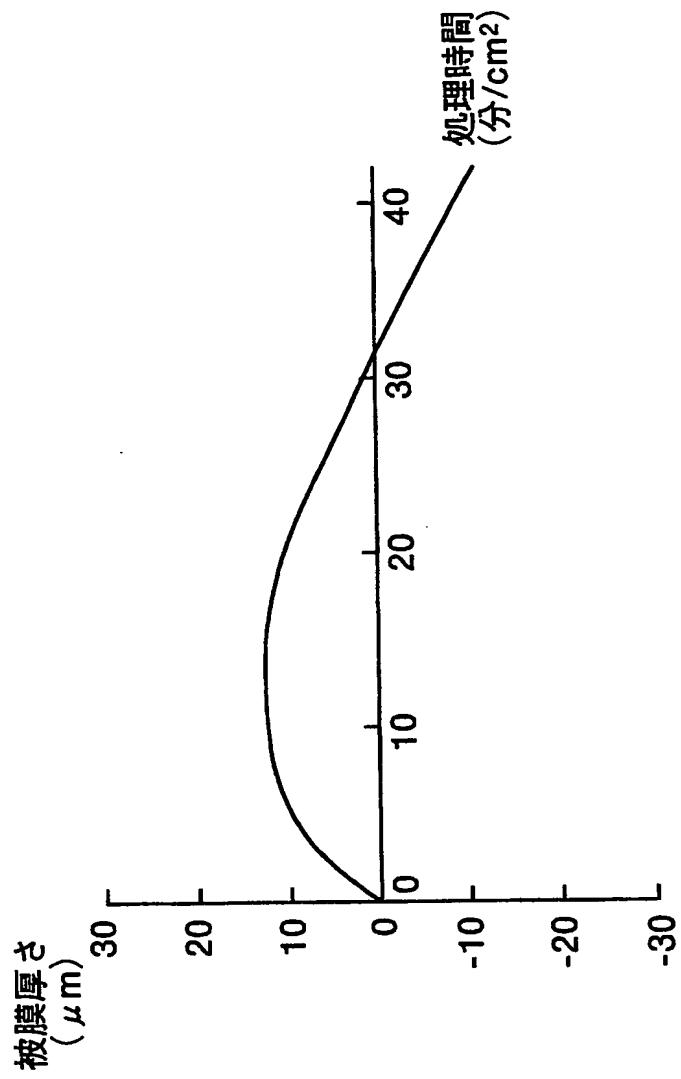
【図2】



【図3】



【図4】



出頭2002-220971

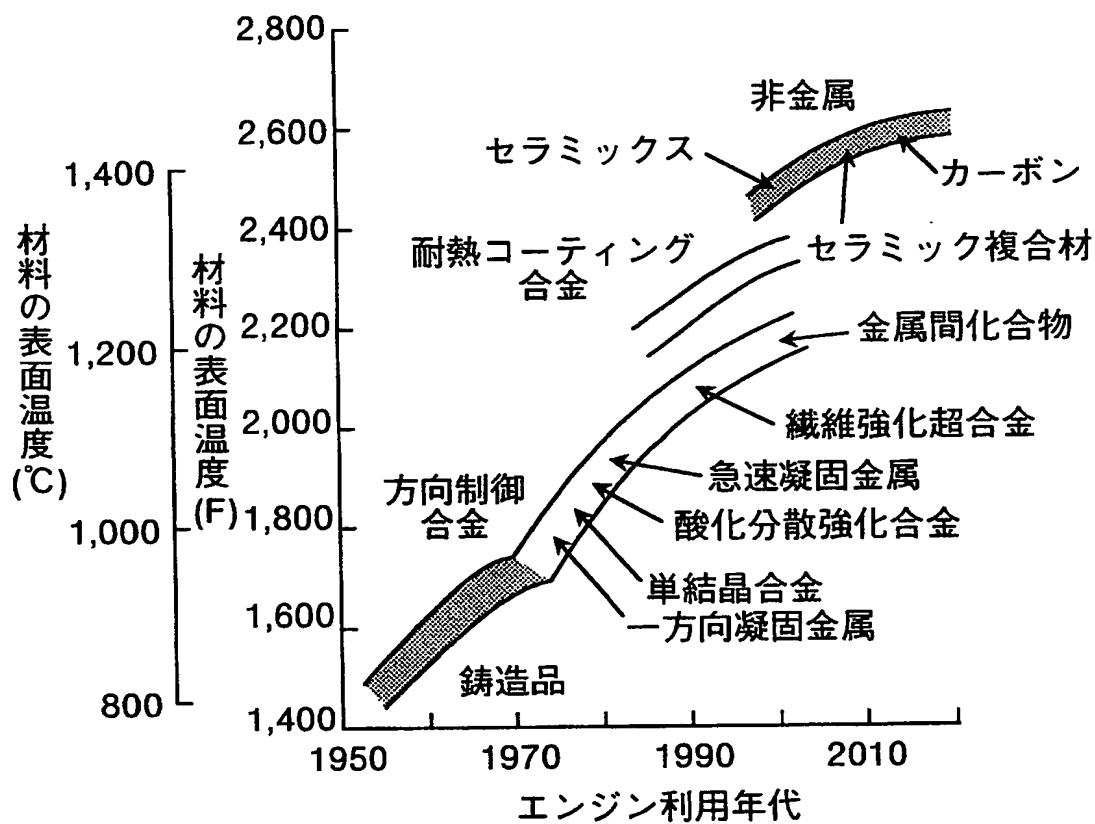
ページ： 5/

【図5】



出証特2003-3076963

【図6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 液中パルス放電処理により従来困難であった厚膜の形成を行うこと。

【解決手段】 金属粉末、金属の化合物の粉末、もしくはセラミックスの粉末を圧縮成形した圧粉体、またはこの圧粉体を加熱処理した圧粉体、更には金属固形物を電極として、加工液中において電極とワークの間にパルス状の放電を発生させ、その放電エネルギーにより電極材料の被膜をワーク表面に形成しあるいは放電エネルギーにより電極材料が反応した物質の被膜をワーク表面に形成する放電表面処理にあって、炭化物を形成しないもしくは炭化物を形成しにくい金属材料を50重量%以上含む電極材料からなる電極を形成し、あるいは炭化物を形成しないもしくは炭化物を形成しにくい金属材料を50重量%以上含む圧粉体からなる電極を放電させることによりワークに被膜を形成すること。

【選択図】 図2

特願2002-220971

出願人履歴情報

識別番号 [000006013]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号
氏 名 三菱電機株式会社

特願2002-220971

出願人履歴情報

識別番号 [000000099]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
氏 名 石川島播磨重工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.